

COVER

TITLE : Preparing catalyst using metal alkoxide.

no date found

3.5.2 Preparing titanium dioxide film

2) Sol-Gel method

Sol-gel method for preparing titanium dioxide is used not only for photocatalyst but also for coating of optical glass. See references for details.

Figure 3.72 shows a process for preparing titanium dioxide film and powder. Mixture of distilled water and nitric acid is added to 1,3-butanediol solution while the solution is being stirred. It is stirred until it becomes homogeneous solution. A particular amount of TTIP is dripped into the solution while the solution is being stirred. The solution is stirred for 15 hours at room temperature.

This solution is homogeneous, transparent, viscous, and acidic (pH=4-5). Viscosity decreases with the concentration of TTIP. Solutions in which the concentration of TTIP are 10, 20, and 30wt% are used for making films.

A solution was coated by spin-coating on quartz substrate heated with infrared lamp. The films coated are heated at various temperatures.

Thickness of films is controlled by TTIP concentration and rotation rate.

As TTIP concentration increases, or as rotation rate decreases, the film becomes thicker.

page 440 line 2

Figure 3.73 shows X-ray diffraction patterns which show structures of films of different thickness and heat temperature.

The film of 130nm thickness shows peak based on anatase when they are heat-treated at 500°C and 1000°C.

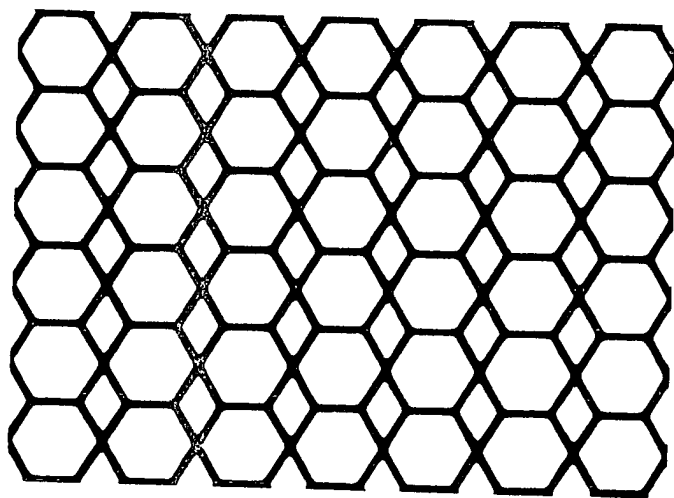
In contrast, the film of 210nm thickness starts phase transition to rutile at 800°C and becomes rutile single phase at 1000°C.

Phase transition of pure titanium dioxide from anatase to rutile is observed over 500~600°C. The more impurity titanium dioxide has, the higher temperature is needed for phase transition.

The rise of phase transition temperature is thought to be an effect of the substrate.

金属アルコキンドを用いる触媒調製

編著 上野 晃史
水上 富士夫
袖澤 利昭



アイピーシー

金属アルコキシドを用いる触媒調製

定価41,200円
(本体価格40,000円)

発行 平成5年8月10日

編・著者 上野晃史・水上富士夫・袖澤利昭

発行者 株式会社アイピーシー
〒169 東京都新宿区百人町1-22-27 太陽ビル
TEL 03 (3365) 1660 (代)
FAX 03 (3363) 6838

印刷 有限会社 ハッピーメイト

製本 有限会社 西ヶ谷製本紙工



3. 5. 2 二酸化チタン膜の調製

1) CVD法

有機金属錯体を用いるMOCVD法による半導体薄膜の作製は広く行われている方法である¹⁰⁾。ここではチタンイソプロポキシド ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$: TTIP) を気化させ、ノズルから窒素ガスと水蒸気と共に熱した基板 (石英板およびチタン板) 上に吹き付ける方法によった¹¹⁾。膜厚をなるべく均一にするために基板をゆっくりと回転させた。このようにして作製した比較的膜厚の大きい試料は 500°C 以上で焼成するとひび割れを生じる。膜厚があまり大きくならないうちに 400°C で焼成し、再びCVDを行うことにより焼成によるひび割れをかなり避けることができ、膜厚 1 μm 程度までの試料が得られる。

2) ゾルーゲル法

〔ゾルーゲル法を用いた酸化チタン膜の作製は光触媒としてだけでなく光学ガラスの分野でも行われている。詳しくは文献¹²⁾を参照されたい。酸化チタン膜および粉体の調製の手順を図3.72に示す。TTIPの2倍モルの蒸留水と硝酸 3.5 gを混合した溶液を所定量の 1, 3 ブタンジオール溶液に攪拌しながら加え、均一溶液になるまで攪拌する。この溶液に所定量の TTIP を攪拌しながら滴下し、15時間室温で攪拌したのち原料溶液とした。この原料溶液は均一で透明であり、 $\text{pH} = 4 \sim 5$ と酸性が強く粘性が高い。粘度は TTIP の濃度とともに減少する。ここでは原料溶液として 10, 20, および 30wt% の TTIP 濃度の溶液を用いて膜を作製した。膜の作製は、遠赤外線ランプの照射で加熱した石英基板上にスピンコート (装置は前項と同様である) したのち、種々の温度で焼成して行った。膜厚は TTIP 濃度およびスピン回転数により制御した。TTIP 濃度が大きいほど、またスピン回転数が少ないほど膜は厚くなる。厚い膜を調製するためには重ね塗りを行うが、40wt%以上の溶液の使用あるいは4回以上の重ね塗りでは膜の剥離が生じ易くなる。この方法により、約100~500nmの範囲で膜厚の制御が可能である。〕

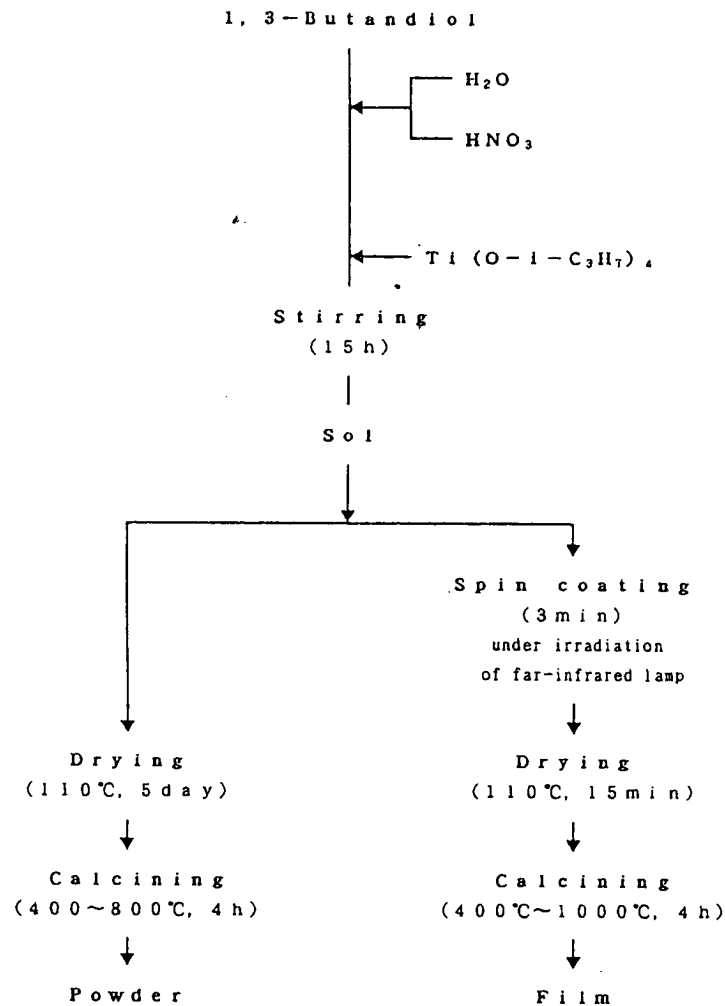


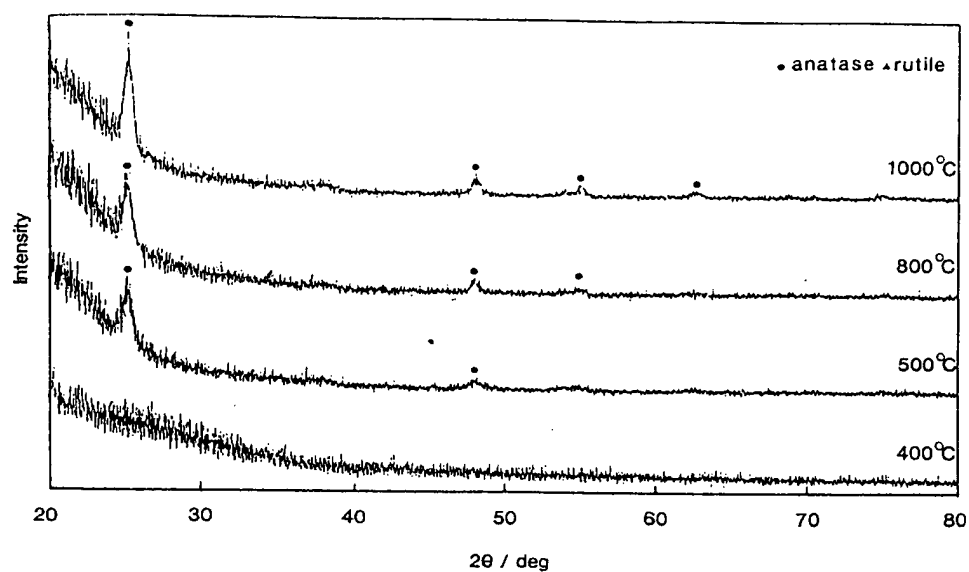
図 3.72 ソルーゲル法酸化チタン膜および粉末の調製法

3. 5. 3 二酸化チタン膜の構造と光吸収

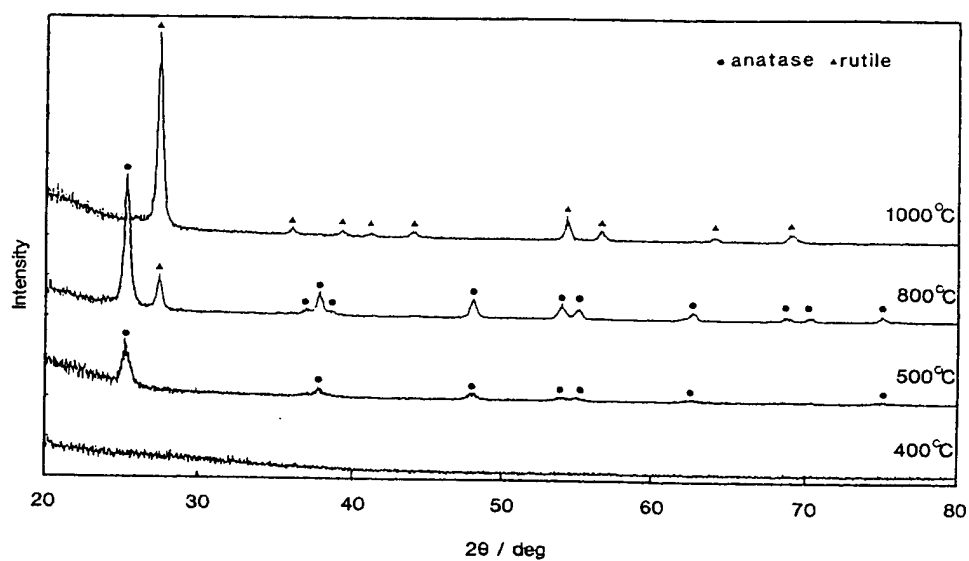
CVD法により作製した酸化チタン薄膜はアナタース型になることが知られている¹³⁾。CVD法により石英基板上に作製した薄膜の光吸収スペクトルは、拡散反射法により測定した市販のアナタースの光吸収端よりも著しく短波長側にシフト（ブルーシフト）していることが分かった¹¹⁾。これは薄膜が微粒子からできているために、量子サイズ効果³⁾によってバンド巾が増大したためである。また、薄膜を焼成すると吸収端が焼成温度が高い（500°C以下）ほど長波長側にシフト（レッドシフト）することから、焼成によって粒子が焼結して大きくなることがわかる。

「ゾルーゲル法酸化チタン膜を1000°Cまで加熱したときのガス発生状況を調べた結果、

340°C付近に脱離ピークが観察されたのみであった。このことは膜の原料として含まれている有機物、水等が400°C以下の加熱で脱離することを示している。異なる膜厚の試料を用い、各温度で処理したあとの膜構造をX線回折により測定した結果を図3.73に示した。膜厚130nmの場合、500°C焼成でアナタースによるピークがあらわれるが、1000°C焼成でもルチルへの相転位が起こらず安定である。一方、膜厚が約2倍の210nmになると800°C焼成時からアナタースからルチルへの相転位が始まり1000°Cではルチルの単一相になる。アナタースからルチルへの相転位は純粋な酸化チタンの場合には500-600°Cから観測され¹³⁾、不純物が多いほど高温加熱を必要とする。アナタース薄膜の相転位温度の上昇は基板の影響によると考えられ、酸化チタンが基板に直接接触している場合、基板は不純物として作用するようである。ゾルーゲル法による膜の構造を高分解能走差型電子顕微鏡(SEM)で観察した結果、膜は酸化チタン微粒子から構成されており、TTIP濃度の増加とともに粒径が大きくなることがわかった(図3.74)。膜厚210nmの試料の相転位にともなう構造変化をみると、500°C焼成時にはアナタースの微粒子集合体であるが、800°C焼成時から微粒子の熔融が始まり、1000°C焼成では結晶成長により明確な粒界構造を示すルチル膜になることが観察される。30wt%のTTIP溶液から調製した膜厚の異なる試料の構造は、図3.75のSEM写真に見られるように膜厚が厚いほど粒径が大きくなる傾向が見られる。膜厚200nm付近での粒径16nmから膜厚500nm付近では23nmにまで増大する。図3.76には光吸収端から計算によって求めたバンド巾と膜厚との関係を示す。膜厚200nm付近の4.5eVから膜厚の増加によって急速に減少するが、膜厚400nmの3.6eVではほぼ一定となり、それ以上膜を厚くしても、粉末アナタースのバンド巾、3.2eVにまでは減少しない。



(a)



(b)

図 3.73 ゼルーゲル法酸化チタン膜の熱処理によるX線回折パターンの変化
(a) 膜厚130nm (b) 膜厚210nm